

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-143420

(P2004-143420A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09J 133/00	C09J 133/00	4J004
C09J 7/02	C09J 7/02	4J040
C09J 175/04	C09J 175/04	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-209587 (P2003-209587)	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社
(22) 出願日	平成15年8月29日 (2003.8.29)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(31) 優先権主張番号	特願2002-251412 (P2002-251412)	(72) 発明者	大平 和明 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(32) 優先日	平成14年8月29日 (2002.8.29)	(72) 発明者	狩野 美雄 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム(参考)	4J004 AA10 AA18 AB01 4J040 DF001 JA09 JB09 KA16 KA26 KA31 KA36 KA42 LA01 MA11

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】非極性基材（ポリオレフィン等）および極性基材（ステンレス等）のいずれに対しても優れた粘着力を示し、かつ良好な保持力、タックおよび再剥離性を示すアクリル系粘着材、並びに該粘着材を有する粘着テープまたは粘着シートを提供する。

【解決手段】下記一般式（1）で示される単量体を必須構成単位とする（共）重合体（A）からなる粘着剤組成物。



[R¹ はHまたはメチル基、R² は炭素数21～36の分岐アルキル基を表す。]

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で示される単量体(a1)を必須構成単位とする(共)重合体(A)からなる粘着剤組成物。



[R¹はHまたはメチル基、R²は炭素数21~36の分岐アルキル基を表す。]

【請求項 2】

(A)が、単量体(a1)10~99.9重量%、活性水素を含有する共重合性ビニルモノマー(a2)0.1~20重量%および活性水素を含有しない共重合性ビニルモノマー(a3)0~89.9重量%から形成される共重合体である請求項1記載の組成物。

10

【請求項 3】

(A)の重量平均分子量が50,000~2,000,000である請求項1または2記載の組成物。

【請求項 4】

さらに、活性水素と反応する官能基を1分子中に2~5個有する架橋剤(B1)およびアミノ基または4級アンモニウム塩基を有するポリウレタン(B2)からなる群から選ばれる架橋剤(B)を加えてなる請求項1~3のいずれか記載の組成物。

【請求項 5】

さらに、粘着性付与樹脂、可塑剤、充填剤、顔料および/または紫外線吸収剤を加えてなる請求項1~4のいずれか記載の組成物。

20

【請求項 6】

請求項1~5のいずれか記載の組成物を硬化させてなる粘着材。

【請求項 7】

支持体の少なくとも片面に、請求項6記載の粘着材を有する粘着テープまたは粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は粘着剤組成物に関するものである。さらに詳しくは、非極性もしくは低極性(以下、非極性と略記)基材(ポリオレフィン等)に対する粘着性に優れた粘着材用の粘着剤組成物に関するものである。

30

【0002】

【従来技術】

従来、粘着テープまたは粘着シート用等の粘着剤としては天然ゴム系粘着剤またはアクリル系粘着剤が知られている。

これらのうち天然ゴム系粘着剤は安価であり、かつ粘着性のバランスに富んでいる点で優れているが、透明性、耐熱性、耐候性が十分でないこと、天然ゴムに含有されるタンパク質に起因するアレルギー問題が指摘されていることから、アクリル系粘着剤の方が多用されている。

アクリル系粘着剤は、2-エチルヘキシルアクリレートなどのカルビル(メタ)アクリレートを主成分とし、凝集力を付与する成分として、極性基を有するビニルモノマー[(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、アクリルアミドなど]を共重合した、ガラス転移点が比較的強く粘着性を有する共重合体からなるものであり、更に凝集力を向上させる場合は、該共重合体中のカルボキシル基や水酸基の一部をポリイソシアネート、エポキシ化合物や多価金属化合物などで架橋して使用されている。

40

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来アクリル系粘着剤は、極性基材(ステンレス等)に対する粘着性には優れたものの、非極性基材(ポリオレフィン等)に対する粘着力が、天然ゴムもしくは

50

合成ゴムを主成分とする粘着剤に比べて小さいという問題がある。

このため、従来から、非極性基材に対するアクリル系粘着剤の粘着力を向上させるべく多くの試みが提案されている（特開平2-196879号公報等）。

例えば、アクリル系ポリマーの分子量を低下させたり、架橋密度を小さくして基材に対する濡れ性を良くすることにより、大きな粘着力を得ようとする試みがなされているが、この方法では粘着力の大幅な向上は望めないばかりか、極端に凝集力が低下して耐熱性が悪くなったり剥離時糊残りする（再剥離性が悪い）といった問題がある。

本発明の目的は、極性基材（ステンレス等）および非極性基材（ポリオレフィン等）のいずれに対しても良好な粘着性（粘着力、凝集力、タックおよび再剥離性）を有する粘着剤用の粘着剤組成物を提供することにある。

10

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、下記一般式（1）で示される単量体（a1）を必須構成単位とする（共）重合体（A）からなる粘着剤組成物



[R¹ はHまたはメチル基、R² は炭素数21～36の分岐アルキル基を表す。] ; 該組成物を硬化させてなる粘着材；並びに、支持体の少なくとも片面に該粘着材を有する粘着テープまたは粘着シートである。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明における単量体（a1）において、R¹ はHまたはメチル基を表し、R¹ の炭素数が1を越えると粘着材の粘着力およびタックが低下する。R² は通常炭素数21～36、好ましくは22～32、特に好ましくは24の分岐アルキル基である。R² の炭素数が21未満では非極性基材に対する粘着力が低下し、36を越えると非極性以外の基材に対する粘着力が低下する。

20

【0006】

R² の具体例としては、1-アルキル基（1-ブチルエイコシル基、1-ヘキシルオクタデシル基、1-オクチルヘキサデシル基、1-デシルテトラデシル基、1-ウンデシルトリデシル基等）、2-アルキル基（2-ヘキシルオクタデシル基、2-オクチルヘキサデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ウンデシルトリデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-トリデシルペンタデシル基、2-デシルオクタデシル基、2-テトラデシルオクタデシル基、2-ヘキサデシルオクタデシル基、2-テトラデシルエイコシル基、2-ヘキサデシルエイコシル基等）、3～34-アルキル基（3-アルキル基、4-アルキル基、5-アルキル基、32-アルキル基、33-アルキル基および34-アルキル基等）、並びに、プロピレンオリゴマー（7～11量体）、エチレン/プロピレン（モル比16/1～1/11）オリゴマー、イソブチレンオリゴマー（7～8量体）およびオレフィン（炭素数5～20）オリゴマー（4～8量体）等に対応するオキソアルコールのアルキル残基のような1またはそれ以上の分岐アルキル基を含有する混合アルキル基等が挙げられる。

30

40

これらのうち、（A）の、非極性基材に対する粘着力と極性基材に対する粘着力のバランスの観点から好ましいのは2-アルキル基であり、更に好ましいのは2-デシルテトラデシル基である。

【0007】

本発明における（共）重合体（A）は、上記（a1）を必須構成単位とするものであり、（a1）と共に活性水素を含有する共重合性ビニルモノマー（a2）および/または活性水素を含有しない共重合性ビニルモノマー（a3）を構成単位としてもよい。

【0008】

（a2）としては、下記（a21）～（a24）が挙げられる。

（a21） , - 不飽和カルボン酸

50

- ・一塩基酸 [炭素数 3 ~ 6、例えば (メタ) アクリル酸、クロトン酸]
- ・二塩基酸 [炭素数 4 ~ 8、例えば (無水) マレイン酸、(無水) イタコン酸、フマル酸]

・下記の一般式で表される水酸基含有 (メタ) アクリレートのコハク酸モノエステル



(式中、A は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、n は 1 ~ 30 の整数、L は炭素数 3 ~ 19 のアルキレン基、m は 0 ~ 5 の整数、R' は H またはメチル基を表す。) [炭素数 8 ~ 130、例えば 2 - ヒドロキシアルキル (アルキル基の炭素数 2 ~ 3) (メタ) アクリレートの無水コハク酸開環付加体、(ポリ) (n = 1 ~ 30) オキシアルキレン (炭素数 2 ~ 4) モノ (メタ) アクリレートの無水コハク酸開環付加体、2 - ヒドロキシアルキル (アルキル基の炭素数 2 ~ 3) (メタ) アクリレートのカプロラクトン (1 ~ 5 モル) 付加体に無水コハク酸を開環付加させた化合物など]

10

- ・およびこれらの 2 種以上の混合物

【0009】

(a 2 2) 水酸基含有化合物

- ・炭素数 5 ~ 12 の不飽和カルボン酸エステル

1 ヒドロキシアルキル (炭素数 2 ~ 6) (メタ) アクリレート [ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートなど]

20

2 ポリ (n = 2 ~ 30) オキシアルキレン (炭素数 2 ~ 4、以下同じ) (メタ) アクリレート [ポリ (n = 10) オキシエチレンモノ (メタ) アクリレートなど]

3 ポリ (n = 2 ~ 30) オキシアルキレン不飽和カルボン酸ジエステル [ポリ (n = 10) オキシエチレンマレイン酸ジエステルなど]

- ・炭素数 3 ~ 8 の不飽和アルコール [アルケノール、例えば (メタ) アリルアルコール、クロチルアルコール、1 - ブテン - 3 - オール; アルケンジオール、例えば 2 - ブテン - 1, 4 - ジオール]

・炭素数 8 ~ 15 のスチレン化合物 [ヒドロキシスチレンなど]

- ・炭素数 5 ~ 130 のエーテル [ヒドロキシアルキル (炭素数 2 ~ 6) アルケニル (炭素数 3 ~ 6) エーテル (2 - ヒドロキシエチルプロペニルエーテルなど)、ポリ (n = 2 ~ 30) オキシアルキレン (メタ) アリルエーテル [ポリ (n = 10) オキシエチレン (メタ) アリルエーテルなど]]

30

【0010】

(a 2 3) アミノ基含有化合物

- ・炭素数 5 ~ 15 の 1 級、2 級アミノ基含有 (メタ) アクリレート [アミノアルキル (炭素数 2 ~ 6) (メタ) アクリレート [アミノエチル (メタ) アクリレートなど]、アルキル (炭素数 1 ~ 6) アミノアルキル (炭素数 1 ~ 6) (メタ) アクリレート [t - ブチルアミノエチルメタクリレートなど] など]

・炭素数 5 ~ 10 のアミノ基含有アクリルアミド [N - アミノアルキル (炭素数 2 ~ 6) (メタ) アクリルアミド、例えば N - アミノエチル (メタ) アクリルアミド]

40

- ・アルケニルアミン化合物 [炭素数 3 ~ 15、例えば (メタ) アリルアミン、クロチルアミン]

【0011】

(a 2 4) アミド基含有化合物

- ・炭素数 3 ~ 30 の (メタ) アクリルアミド化合物、例えば (メタ) アクリルアミド、N - アルキル (炭素数 1 ~ 6) (メタ) アクリルアミド [N - メチル (メタ) アクリルアミド、N - ブチル (メタ) アクリルアミドなど]、水酸基含有 (メタ) アクリルアミドのアルキル (炭素数 1 ~ 4) エーテル化物 [炭素数 4 ~ 10、例えば N - ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド]

- ・上記 (メタ) アクリルアミド化合物を除く、炭素数 4 ~ 20 のアミド基含有化合物、例

50

例えば(メタ)アクリルホルムアミド、4級アンモニウム基含有ビニル化合物[例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドなどの3級アミノ基含有ビニル化合物の4級化物(メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネートなどの4級化剤を用いて4級化したもの)]など

【0012】

上記(a2)のうち粘着材のタックと凝集力のバランスの観点から好ましいのは、(a21)および(a22)、特に好ましいのは、(メタ)アクリル酸、(ポリ)(n=1~30)オキシアルキレン(炭素数2~4)モノ(メタ)アクリレートの無水コハク酸開環付加体、2-ヒドロキシアルキル(アルキル基の炭素数2~3)(メタ)アクリレートのカプロラクトン(1~5モル)付加体に無水コハク酸を開環付加させた化合物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよびポリ(n=10)オキシエチレンモノ(メタ)アクリレートである。

10

【0013】

(a3)としては下記(a31)~(a35)が挙げられる。

(a31)炭素数1~20のモノオールと(メタ)アクリル酸から形成されるカルビル(メタ)アクリレート

上記モノオールとしては、1 脂肪族モノオール[メタノール、エタノール、n-およびi-プロピルアルコール、n-、i-、sec-およびt-ブチルアルコール、n-、2-メチル-、3-メチル-およびネオペンチルアルコール、n-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等]、2 脂環式モノオール[シクロヘキシルアルコール等]、3 芳香脂肪族モノオール[ベンジルアルコール等]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

20

【0014】

(a32)ポリ(n=2~30)オキシアルキレン(炭素数2~4)アルキル(炭素数1~18)エーテル(メタ)アクリレート[メタノールのエチレンオキシド(以下EOと略記)10モル付加物(メタ)アクリレート、メタノールのプロピレンオキシド(以下POと略記)10モル付加物(メタ)アクリレートなど]

30

【0015】

(a33)窒素含有ビニル化合物

(a33-1)アミド基含有ビニル化合物

・炭素数3~30の(メタ)アクリルアミド化合物、例えばN,N-ジアルキル(炭素数1~6)もしくはジアラルキル(炭素数7~15)(メタ)アクリルアミド[N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジベンジルアクリルアミドなど]、ジアセトンアクリルアミド

・上記(メタ)アクリルアミド化合物を除く、炭素数4~20のアミド基含有ビニル化合物、例えばN-メチル-N-ビニルアセトンアミド、環状アミド(N-ビニルピロリドンなど)]

40

【0016】

(a33-2)(メタ)アクリレート化合物

・ジアルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリレート[N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モルホリノエチル(メタ)アクリレートなど]

・4級アンモニウム基含有(メタ)アクリレート[3級アミノ基含有(メタ)アクリレート[N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど]の4級化物(前記の4級化剤を用いて4級化したもの)など]

50

【0017】

(a 33 - 3) 複素環含有ビニル化合物

ピリジン化合物(炭素数7~14、例えば2-および4-ビニルピリジン)、イミダゾール化合物(炭素数5~12、例えばN-ビニルイミダゾール)、ピロール化合物(炭素数6~13、例えばN-ビニルピロール)、ピロリドン化合物(炭素数6~13、例えばN-ビニル-2-ピロリドン)

【0018】

(a 33 - 4) ニトリル基含有ビニル化合物

炭素数3~15のニトリル基含有ビニル化合物、例えば(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレン、シアノアルキル(炭素数1~4)アクリレート

10

【0019】

(a 33 - 5) その他ビニル化合物

ニトロ基含有ビニル化合物(炭素数8~16、例えばニトロスチレン)など

【0020】

(a 34) ビニル炭化水素

(a 34 - 1) 脂肪族ビニル炭化水素

炭素数2~18またはそれ以上のオレフィン[エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセンなど]、炭素数4~10またはそれ以上のジエン[ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなど]など

20

【0021】

(a 34 - 2) 脂環式ビニル炭化水素

炭素数4~18またはそれ以上の環状不飽和化合物、例えばシクロアルケン(例えばシクロヘキセン)、(ジ)シクロアルカジエン[例えば(ジ)シクロペンタジエン]、テルペン(例えばピネン、リモネンおよびインデン)

【0022】

(a 34 - 3) 芳香族ビニル炭化水素

炭素数8~20またはそれ以上の芳香族不飽和化合物、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン

30

【0023】

(a 35) ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン、不飽和ジカルボン酸ジエステル

(a 35 - 1) ビニルエステル

・脂肪族ビニルエステル[炭素数4~15、例えば脂肪族カルボン酸(モノ-およびジカルボン酸)のアルケニルエステル(例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルアジペート、イソプロペニルアセテート、ビニルメトキシアセテート)]

・芳香族ビニルエステル[炭素数9~20、例えば芳香族カルボン酸(モノ-およびジカルボン酸)のアルケニルエステル(例えばビニルベンゾエート、ジアリルフタレート、メチル-4-ビニルベンゾエート)、脂肪族カルボン酸の芳香環含有エステル(例えばアセトキシスチレン)]

40

【0024】

(a 35 - 2) ビニルエーテル

・脂肪族ビニルエーテル[炭素数3~15、例えばビニルアルキル(炭素数1~10)エーテル[ビニルメチルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテルなど]、ビニルアルコキシ(炭素数1~6)アルキル(炭素数1~4)エーテル[ビニル-2-メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、3,4-ジヒドロ-1,2-ピラン、2-ブトキシ-2'-ビニロキシジエチルエーテル、ビニル-2-エチルメルカプトエチルエーテルなど]、ポリ(2~4)(メタ)アリロキシアルカン(炭素数2~6)[ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシブタン、テトラメタ

50

アリロキシエタンなど]]

・芳香族ビニルエーテル (炭素数 8 ~ 20、例えばビニルフェニルエーテル、フェノキシスチレン)

【0025】

(a35-3) ビニルケトン

・脂肪族ビニルケトン (炭素数 4 ~ 25、例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン)

・芳香族ビニルケトン (炭素数 9 ~ 21、例えばビニルフェニルケトン)

【0026】

(a35-4) 不飽和ジカルボン酸ジエステル

炭素数 4 ~ 34 の不飽和ジカルボン酸ジエステル、例えばジアルキルフマレート (2 個のアルキル基は、炭素数 1 ~ 22 の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基)、ジアルキルマレート (2 個のアルキル基は、炭素数 1 ~ 22 の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基)

【0027】

上記 (a3) として例示したもののうち粘着材のタックと凝集力のバランスの観点から好ましいのは、(a31)、(a32) および (a33)、更に好ましいのは、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メタノールの EO10 モル付加物アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニル-2-ピロリドンである。

【0028】

本発明における (A) の重量に基づいて、(a1) の量は非極性基材に対する粘着力の観点から好ましくは 10 重量%以上、更に好ましくは 30 重量%以上；(a2) の量は粘着材の凝集力の観点から好ましくは 0.1 ~ 20 重量%、更に好ましくは 0.5 ~ 10 重量%；(a3) の量は粘着材のタックと凝集力の観点から好ましくは 90 重量%以下、さらに好ましくは 70 重量%以下、とくに好ましくは 0.5 ~ 49.5 重量%である。

(A) を構成するモノマーのうち、(a1) と他のアルキル(メタ)アクリレートの合計の割合は、粘着力とタックの観点から好ましくは 70 重量%以上、さらに好ましくは 80 重量%以上である。

【0029】

本発明における (A) の重量平均分子量 [以下 Mw と略記、測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法 (ポリスチレン換算) による] は、粘着材の凝集力と塗工液の粘度の観点から好ましい下限は 5,000、さらに好ましくは 50,000、とくに好ましくは 100,000、最も好ましくは 200,000 であり、好ましい上限は 2,000,000、さらに好ましくは 1,500,000、とくに好ましくは 1,000,000、最も好ましくは 800,000 である。

(A) の酸価は、接着力と凝集力の観点から好ましくは 0.8 ~ 160、さらに好ましくは 4 ~ 150 である。

(A) の熔融粘度は、通常 1,000 ~ 1,000,000 mPa·s / 100 ~ 200、接着力、凝集力および塗工性の観点から好ましくは 5,000 ~ 500,000 mPa·s / 100 ~ 200 である。

また、(A) のガラス転移点 [以下 Tg と略記、測定法：DSC (走査型示差熱分析) 法] は、粘着材のタックの観点から好ましくは -100 ~ 30、さらに好ましくは -90 ~ 0、とくに好ましくは -80 ~ -30 である。

【0030】

本発明における (A) は、公知の重合方法 (塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合など) により製造することができる。

重合に際しては、公知の重合開始剤 [アゾ系開始剤 [2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリルなど)、パーオキシド系開始剤 (ベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシドなど)] など] を使用して行なうことができる。

10

20

30

40

50

重合開始剤の使用量は、モノマーの全重量に基づいて通常0.01~5重量%、粘着力および凝集力の観点から好ましくは0.05~2重量%である。

【0031】

溶液重合の場合に使用される溶媒としては、例えばエステル（炭素数2~8、例えば酢酸エチルおよび酢酸ブチル）、アルコール（炭素数1~8、例えばメタノール、エタノールおよびオクタノール）、炭化水素（炭素数4~8、例えばn-ブタン、シクロヘキサンおよびトルエン）およびケトン（炭素数3~9、例えばメチルエチルケトン）が挙げられ、使用量はモノマーの合計重量に基づいて通常5~90%、好ましくは10~40%であり、モノマー濃度としては、通常10~95重量%、好ましくは20~90重量%である。

10

【0032】

乳化重合および懸濁重合における分散媒としては、水、アルコール（例えばエタノール）、エステル（例えばプロピオン酸エチル）、軽ナフサなどが挙げられ、乳化剤としては、高級脂肪酸（炭素数10~24）金属塩（例えばオレイン酸ナトリウムおよびステアリン酸ナトリウム）、高級アルコール（炭素数10~24）硫酸エステル金属塩（例えばラウリル硫酸ナトリウム）、エトキシ化テトラメチルデシンジオール、メタクリル酸スルホエチルナトリウム、メタクリル酸ジメチルアミノメチルなどが挙げられる。さらに安定剤としてポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどを加えてもよい。

溶液または分散液のモノマー濃度は通常5~95重量%、重合開始剤の使用量は、モノマーの全重量に基づいて通常0.01~5%、粘着力および凝集力の観点から好ましくは0.05~2%である。

20

重合に際しては、公知の連鎖移動剤、例えばメルカプト化合物（ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等）およびハロゲン化炭化水素（四塩化炭素、四臭化炭素、塩化ベンジル等）を使用することができる。使用量はモノマーの全重量に基づいて通常2%以下、粘着力および凝集力の観点から好ましくは0.5%以下である。

【0033】

また、重合反応における系内温度は通常-5~150、好ましくは30~120、反応時間は通常0.1~50時間、好ましくは2~24時間であり、反応の終点は、未反応単量体の量が使用した単量体全量の通常5重量%以下、好ましくは1重量%以下となることにより確認できる。

30

【0034】

本発明の粘着剤組成物には、粘着材の凝集力を更に向上させる場合には、（共）重合体（A）中のカルボキシル基等の活性水素と反応する反応性官能基を1分子中に2~5個有する架橋剤（B1）およびアミノ基または4級アンモニウム塩基を有するポリウレタン（B2）からなる群から選ばれる架橋剤（B）をさらに加えることが好ましい。

【0035】

（B1）としては、ポリ（2価~3価またはそれ以上）イソシアネート、ポリエポキシ化合物、多価金属化合物、ヒドラジド、オキサゾリン化合物およびアジリジン化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物が挙げられる。

【0036】

上記ポリイソシアネートとしては、炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様）2~18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数6~20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数8~15の芳香脂肪族ポリイソシアネート、およびこれらのポリイソシアネートの変性物からなる群より選ばれる1種以上の化合物が挙げられる。

40

【0037】

脂肪族ポリイソシアネートのうちの好ましいものとしては、ジイソシアネート〔エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエー

50

ト、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等]、トリイソシアネート[1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネートおよびリジンエステルトリイソシアネート(リジンとアルカノールアミンとの反応生成物のホスゲン化物、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート、2-および/または3-イソシアナトプロピル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエートなど)、および上記ジイソシアネートの後述する変性物など]が挙げられる。

【0038】

脂環式ポリイソシアネートのうちの好ましいものとしては、ジイソシアネート[イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、ノルボルナンジイソシアネート等]、トリイソシアネート[ビシクロヘプタントリイソシアネート、および上記ジイソシアネートの後述する変性物など]が挙げられる。

10

【0039】

芳香族ポリイソシアネートのうちの好ましいものとしては、ジイソシアネート[トリレンジイソシアネート(TDI)[2,4-および2,6-TDI並びにこれらの混合物]、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)[4,4'-および2,4'-MDIおよびこれらの混合物]、ナフチレンジイソシアネート(NDI)等]、トリイソシアネート[粗製TDI、粗製MDI(ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート)、および上記ジイソシアネートの後述する変性物など]が挙げられる。

20

【0040】

芳香脂肪族ポリイソシアネートのうちの好ましいものとしては、ジイソシアネート[キシリレンジイソシアネート(XDI)、, , ' , ' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、ジイソシアナトエチルベンゼン等]、トリイソシアネート[上記ジイソシアネートの後述する変性物など]が挙げられる。

【0041】

上記ポリイソシアネートの変性物としては、上記に例示したポリイソシアネートのNCO基の一部をカルボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基、ピュレット基、イソシアヌレート基および/またはウレタン基等に変性した化合物が挙げられる。

30

【0042】

上記ウレタン基変性物としては、過剰量の上記に例示したポリイソシアネートおよびこれらの変性物から選ばれる少なくとも1種と、活性水素化合物とを反応させて得られるNCO基末端ウレタンプレポリマー(遊離のポリイソシアネートが含まれる擬プレポリマーを含む)が挙げられる。該活性水素化合物としては、低分子多価アルコール[炭素数2~20の脂肪族および脂環式のジオール[エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチルペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4,4'-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等]、炭素数8~15の芳香環含有ジオール[m-およびp-キシリレングリコール、1,4-ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン等];炭素数3~8のトリオール(グリセリン、トリメチロールプロパン等);4価以上の多価アルコール[ペンタエリスリトール、-メチルグルコシド、ソルビトール、キシリット、マンニット、グルコース、フルクトース、シヨ糖、ジペンタエリスリトール、ポリグリセリン(重合度2~20)等]等]、2~3価のポリ(n=2~30)オキシアルキレン(炭素数2~4)等が挙げられる。

40

【0043】

上記ポリイソシアネートはブロック剤でブロックされていてもよい。ブロック剤としては

50

、例えばフェノール化合物（炭素数 6 ~ 24、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、トリメチルフェノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、クロロフェノール、ニトロフェノール、チモール、モノ -、ジ - およびトリ - フェニルエチルフェノールおよび *t* - ブチルフェノール）、活性メチレン化合物 [炭素数 4 ~ 20、例えばアセト酢酸エステル（例えばアセト酢酸エチルおよびアセト酢酸ブチル）、マロン酸ジエステル（例えばマロン酸ジエチル、マロン酸エチルブチルおよびマロン酸エチルベンジル）、アセチルアセトン、ベンズイミダゾールおよび 1 - フェニル - 3 - メチル - 5 - ピラゾロン]、ラクタム（炭素数 4 ~ 12、例えば ϵ -カプロラクタム、 γ -バレロラクタム、 δ -ブチロラクタムおよび β -プロピオラクタム）、オキシム（炭素数 3 ~ 12、例えばアセトオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、マルドオキシム、アセトアルドオキシム、ベンゾフェノンオキシムおよびジエチルグリオキシム）、アルコール（炭素数 1 ~ 24、例えばメタノール、エタノール、*n*-ブタノール、*t*-ブチルアルコール、*t*-アミルアルコール、ジメチルエチニルカルビノール、ジメチルフェニルカルビノール、メチルジフェニルカルビノール、トリフェニルカルビノール、1 - ニトロ - *t* - ブチルカルビノール、1 - クロロ - *t* - ブチルカルビノールおよびトリフェニルシリノール）、2 級芳香族アミン化合物（炭素数 6 ~ 20、例えばジフェニルアミン、*o* -、*m* -、*p* - ジトルイルアミン、*N* - ナフチルトルイジン、*N* - ナフチルキシリジン、フェニル - ナフチルアミン、フェニル - ナフチルアミン、カルバゾール、2, 2' - ジニトロジフェニルアミンおよび 2, 2' - ジクロロフェニルアミン）、メルカプト化合物（炭素数 1 ~ 18、例えば 2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - メルカプトチアゾリン、ドデシルメルカプタン、エチル 2 - メルカプトチアゾール、2 - メルカプト 5 - クロロベンゾチアゾール、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、フェニルメルカプタン、トルイルメルカプタン、エチルフェニルメルカプタンおよびエチニルジメチルチオカルビノール等）、イミダゾール化合物（炭素数 3 ~ 10、例えばイミダゾールおよび 2 - エチルイミダゾール）、酸アミド化合物（炭素数 3 ~ 50、例えばアセトアニリド、アクリルアミドおよびダイマー酸アミド）、酸イミド化合物（炭素数 4 ~ 10、例えばコハク酸イミド、フタル酸イミドおよびグルタル酸イミド）および重亜硫酸塩が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0044】

該 NCO 基末端ウレタンプレポリマーにおいて、ポリイソシアネート化合物もしくはこれらの変性物中の NCO 基と活性水素化合物中の活性水素の当量比（NCO / 活性水素当量比）は、通常 1 / 1 ~ 100 / 1、好ましくは 2 / 1 ~ 80 / 1、さらに好ましくは 3 / 1 ~ 60 / 1 である。該ウレタンプレポリマー中の NCO 基含量は、通常 3 ~ 35 重量 % である。

【0045】

上記ポリエポキシ化合物としては、エポキシ当量 80 ~ 2, 500 のもの、例えばグリシジルエーテル（ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール（ M_w 200 ~ 2, 000）ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール（ M_w 200 ~ 2, 000）ジグリシジルエーテル、ビスフェノール A のアルキレンオキシド 1 ~ 20 モル付加物のジグリシジルエーテル等]；グリシジルエステル（フタル酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル等）；グリシジルアミン（*N,N*-ジグリシジルアニリン、*N,N*-ジグリシジルトルイジン、*N,N,N'*, *N'*-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、*N,N,N'*, *N'*-テトラグリシジルキシリレンジアミン、1, 3 - ビス（*N,N*-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサノール、*N,N,N'*, *N'*-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミン等）；脂肪族エポキシド（エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等；脂環式エポキシド（

リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド等)が挙げられる。

【0046】

上記多価金属化合物としては、多価(2~3価)金属[IB族(Cu等)、IIA族(Mg、Ca等)、IIB族(Zn等)、IIIA族(Al等)、IVA族(Sn、Pb等)、IVB族(Zr等)、VII族(Fe、Co、Ni等)等]のキレート化合物(ジケトン、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル等のキレターとのキレート化合物){アルミニウムキレート化合物[アルミニウムアセチルアセトナート[川研ファインケミカル(株)製「アルミキレートA(W)」等]等];ロジン金属塩(Ca、Zn等の硬化ロジン);(ポリ)カルボン酸(炭素数4~20)金属塩[(ポリ)カルボン酸(酢酸、ステアリン酸、コハク酸等)の金属(前記に同じ)塩]等が挙げられる。

10

【0047】

上記ヒドラジドとしては、カルボン酸(炭素数2~15、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸)のジヒドラジド、アルキレン(炭素数2~6)ジヒドラジド(エチレン-1,2-ジヒドラジド、プロピレン-1,3-ジヒドラジド等)等が挙げられる。

【0048】

上記オキサゾリン化合物としては、炭素数3~10、例えば2-オキサゾリン、2-メチル-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、2-n-プロピル-2-オキサゾリンが挙げられる。

【0049】

上記アジリジン化合物としては、炭素数10~50、例えば1,1'-(メチレン-ジ-p-フェニレン)ビス-3,3-アジリジニル尿素、1,1'-(ヘキサメチレン)ビス-3,3-アジリジニル尿素、エチレンビス-(2-アジリジニルプロピオネート)、2,4,6-トリアジリジニル-1,3,5-トリアジン、トリメチロールプロパン-トリス-(2-アジリジニルプロピオネート)が挙げられる。

20

【0050】

上記(B2)としては、特願2003-115761号明細書に記載のアミノ基または4級アンモニウム塩基を有するポリウレタン(B)が使用できる。

【0051】

上記(B)として例示したもののうち好ましいのは、(B1)のうちのポリ(2価~3価またはそれ以上)イソシアネート、ポリエポキシ化合物、多価金属化合物、アジリジン化合物およびポリウレタン(B2)であり、更に好ましいのはポリイソシアネート、ポリエポキシ化合物、多価金属化合物およびポリウレタンである。

30

【0052】

架橋剤(B)の使用量は、粘着材の凝集力の観点から、(共)重合体(A)中の活性水素含有基と、(B)中の官能基の当量比が好ましくは、1:0.01~2、更に好ましくは1:0.02~1となる量である。

【0053】

本発明の粘着剤組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて粘着性付与樹脂、可塑剤、充填剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、触媒および/または他のアクリル系粘着剤等の各種添加剤をさらに加えることができる。

40

【0054】

粘着性付与樹脂としては、例えばテルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノール樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、ロジン樹脂、変性ロジン樹脂、合成石油樹脂(脂肪族、芳香族および脂環式合成石油樹脂等)、クマロン-インデン樹脂、キシレン樹脂、スチレン系樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、およびこれらの中で、水素添加可能な不飽和の二重結合を有するものは、それらの水素添加物等が挙げられる。粘着性付与樹脂は1種用いてもよいし、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

粘着性付与樹脂の使用量は、(A)の重量に基づいて、通常100重量%以下、粘着材の粘着力とタックの観点から好ましくは5~50重量%である。

50

【0055】

可塑剤としては、炭化水素系可塑剤〔例えばプロセスオイル、液状ポリブタジエン、液状ポリイソブチレン、液状ポリイソプレン、流動パラフィン、塩素化パラフィン、パラフィンワックス、エチレンと - オレフィン（炭素数 3 ~ 20）の共重合（重量比 99.9 / 0.1 ~ 0.1 / 99.9）オリゴマー（ M_w 5,000 ~ 100,000）、プロピレンとエチレンを除く - オレフィン（炭素数 4 ~ 20）の共重合オリゴマー（重量比 99.9 / 0.1 ~ 0.1 / 99.9）オリゴマー（ M_w 5,000 ~ 100,000）〕；塩素化パラフィン；エステル系可塑剤〔フタル酸エステル〔例えばジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジ-2-エチルヘキシルフタレート（DOP）〕、ジデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ジステアリルフタレートおよびジイソノニルフタレート〕、アジピン酸エステル〔例えばジ（2-エチルヘキシル）アジペート（DOA）およびジオクチルアジペート〕およびセバチン酸エステル（例えばジオクチルセバケート）〕；動植物油脂（例えばリノール酸およびリノレン酸）；およびこれらの中で、水素添加可能な不飽和の二重結合を有するものについては、その水素添加物等が挙げられる。可塑剤は 1 種用いてもよいし、また 2 種以上組み合わせて用いてもよい。可塑剤の使用量は、（A）の重量に基づいて、通常 100 重量% 以下、粘着材の粘着力と凝集力の観点から好ましくは 2 ~ 30 重量% である。

10

【0056】

充填剤としては、炭酸塩（炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等）、硫酸塩（硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等）、亜硫酸塩（亜硫酸カルシウム等）、二硫化モリブデン、けい酸塩（けい酸アルミニウム、けい酸カルシウム等）、珪藻土、珪石粉、タルク、シリカ、ゼオライト等が挙げられる。上記充填剤は、好ましくは 0.01 ~ 5 μ m（体積平均粒径）程度の微粒子であり、1 種用いてもよいし、また 2 種以上組み合わせて用いてもよい。充填剤の使用量は、（A）の重量に基づいて、通常 250 重量% 以下、粘着材のタックと凝集力の観点から好ましくは 5 ~ 100 重量% である。

20

【0057】

顔料としては、無機顔料（アルミナホワイト、グラファイト、酸化チタン、超微粒子酸化チタン、亜鉛華、黒色酸化鉄、雲母状酸化鉄、鉛白、ホワイトカーボン、モリブデンホワイト、カーボンブラック、リサージ、リトポン、バライト、カドミウム赤、カドミウム水銀赤、ベンガラ、モリブデン赤、鉛丹、黄鉛、カドミウム黄、バリウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、チタンブラック、酸化クロム緑、酸化コバルト、コバルト緑、コバルト・クロム緑、群青、紺青、コバルト青、セルリアン青、マンガン紫、コバルト紫など）、および有機顔料（シェラック、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、フタロシアニンプルー、染色レーキなど）が挙げられる。上記顔料は、好ましくは 0.01 ~ 5 μ m（体積平均粒径）程度の微粒子であり、1 種用いてもよいし、また 2 種以上組み合わせて用いてもよい。顔料の使用量は、（A）の重量に基づいて、通常 250 重量% 以下、粘着材のタックと凝集力の観点から好ましくは 1 ~ 100 重量% である。

30

【0058】

紫外線吸収剤としては、サリチル酸誘導体（サリチル酸フェニル、サリチル酸 - P - オクチルフェニル、サリチル酸 - P - 第三ブチルフェニル等）、ベンゾフェノン化合物〔2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン・トリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メ

40

50

タクリロキシ)プロポキシベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等]、ベンゾトリアゾール化合物{2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-n-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3",4",5",6"-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等}、シアノアクリレート化合物(2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等)等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤は、1種用いてもよいし、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

10

紫外線吸収剤の使用量は、(A)の重量に基づいて、通常5重量%以下、粘着材の粘着力の観点から好ましくは0.1~1重量%である。

【0059】

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール化合物[例えばトリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]および亜リン酸エステル化合物[例えばトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)4,4'-ピフェニレン-ジ-ホスホナイト]が挙げられる。これらの酸化防止剤は、1種用いてもよいし、また2種以上組み合わせて用いてもよい。酸化防止剤の使用量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、通常5重量%以下、粘着材の粘着力の観点から好ましくは0.05~1重量%である。

20

30

【0060】

触媒としては、3級アミン(塩)、スズその他の金属化合物およびシクロアミジン(塩)化合物等が挙げられる。

3級アミン(塩)およびスズその他の金属化合物としては、「Progress in Organic Coatings」(1975)に記載のものを使用することができる。シクロアミジン(塩)化合物としては、特許第37503号公報記載のものを使用することができる。

触媒の使用量は、(A)の重量に基づいて、通常20重量%以下、塗工時の貯蔵安定性および触媒活性の観点から好ましくは0.05~10重量%である。

40

【0061】

他のアクリル系粘着剤としては、例えば米国特許4,524,104明細書記載のアクリル共重合体が挙げられる。他のアクリル系粘着剤の使用量は、(A)の重量に基づいて、通常100重量%以下、粘着剤同士の相溶性の観点から好ましくは5~50重量%である。

【0062】

本発明の粘着剤組成物中の(A)の含量は、粘着材の粘着力およびタックの観点から好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは20~100重量%、とくに好ましくは40~100重量%である。

また、該組成物中の上記各種添加剤の合計含量は粘着材の粘着力およびタックの観点から

50

、好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下、とくに好ましくは0.1~20重量%である。

【0063】

該組成物には、塗工時の取り扱い易さの観点から溶剤を加えることが好ましい。溶剤としては、エステル（炭素数2~8、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル）、アルコール（炭素数1~8、例えばメタノール、エタノール、オクタノール）、炭化水素（炭素数4~8、例えばn-ブタン、シクロヘキサン、トルエン）、ケトン（炭素数3~9、例えばメチルエチルケトン）などが挙げられる。溶剤の使用量は、(A)の重量に基づいて、通常1,000重量%以下、塗工時の取り扱い易さの観点から好ましくは10~500重量%である。

10

また、該組成物の粘度は塗工時の取り扱い易さの観点から、好ましくは100~100,000mPa·s/0~40、さらに好ましくは500~70,000mPa·s/0~40、とくに好ましくは1,000~50,000mPa·s/0~40である。

【0064】

本発明の粘着剤組成物は、(A)必要により(B)および各種添加剤を通常の混合装置（攪拌機を付した混合槽、スタティックミキサー等）で均一に混合することにより製造できる。

該組成物は通常の塗工装置（グラビアコータ、ロールコータ、リバースコータ、ドクターブレード、バーコータ、コンマコータ、ファウンテンダイコータ、リップコータ、ナイフコータ等）を用いて塗布することができる。

20

該組成物を塗布する支持体としては、各種プラスチック〔ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、レーヨン、ポリアミド等〕のフィルム、シート、フォームおよびフラットヤーン、紙（和紙、クレープ紙等）、金属板もしくは金属箔、織布、不織布および木材が挙げられる。本発明の粘着剤組成物はこれらの支持体の少なくとも片面に直接塗布される。

該塗布物を熱風（60~150）、（近）赤外線、高周波などのエネルギーにより加熱（60~150）して溶媒あるいは分散媒の乾燥を行うとともに、該組成物中での反応を進行させ、さらに室温で3~7日間程度または45で12~72時間程度養生を行うことにより該組成物を硬化させてなる粘着材を、支持体の少なくとも片面に有する粘着テープまたは粘着シートを製造することができる。

30

あるいは、本発明の粘着剤組成物を離型フィルム等に上記と同様に塗布した後、乾燥し、硬化させて得られる粘着材を上記支持体に転写する方法でも、該粘着テープまたは粘着シートを製造することができる。

乾燥・硬化後の粘着材の塗膜厚さは、通常5~250μm、粘着材の粘着力の観点から好ましくは10~100μmである。

【0065】

本発明の粘着テープまたは粘着シートは、可塑剤（DOP等）の溶解性が低く、支持体および/または被着体として可塑剤を含有するプラスチック（ポリ塩化ビニル等）を使用した場合でも、可塑剤移行による粘着性の経時変化が少ない。

【0066】

本発明の粘着テープまたは粘着シートは、包装用（冷凍食品の包装、野菜等の結束など）、マーキング用（自動車のモール類、エンブレム・マークなど）、マスキング用（ガラスシーリング、建築養生など）、表面保護用（塗装面保護など）、医療用（絆創膏など）および事務用等の各種用途に好適に使用することができる。

40

【0067】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下において、「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0068】

製造例1 [共重合体溶液(A-1)の製造]

50

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を付した4つ口フラスコに、酢酸エチル83部とメタノール17部とを仕込み68に昇温した。次いで2-デシルテトラデシルアクリレート514.8部、アクリル酸5.2部、酢酸エチル52.1部およびメタノール10.7部を配合したモノマー配合液と、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.263部を酢酸エチル34.2部に溶解した開始剤溶液とを4つ口フラスコ内に窒素を吹き込みながら、攪拌下、滴下ロートで4時間かけて連続的に滴下してラジカル重合を行った。滴下終了後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.583部を酢酸エチル26部に溶解した開始剤溶液を滴下ロートを用いて2時間かけて連続的に追加した。さらに、沸点で重合を4時間継続した後、トルエン245部を加えて均一にした。得られた共重合体溶液(A-1)の粘度は、25で2,900 mPa·s、固形分濃度は53.5%、共重合体のMwは約34万であった。

10

【0069】

比較製造例1 [共重合体溶液(X-1)の製造]

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を付した4つ口フラスコに、酢酸エチル108部とメタノール22部とを仕込み68に昇温した。次いで2-エチルヘキシルアクリレート515部、アクリル酸5.2部、酢酸エチル173部およびメタノール35部を配合したモノマー配合液と、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.263部を酢酸エチル37部およびメタノール15部に溶解した開始剤溶液とを4つ口フラスコ内に窒素を吹き込みながら、滴下ロートで4時間かけて連続的に滴下してラジカル重合を行った。滴下終了後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.583部を酢酸エチル26部に溶解した開始剤溶液を滴下ロートを用いて2時間かけて連続的に追加した。さらに、沸点で重合を4時間継続した後、酢酸エチル64部を加えて均一にした。得られた共重合体溶液(X-1)の粘度は、25で2,700 mPa·s、固形分濃度は50.5%、共重合体のMwは約38万であった。

20

【0070】

実施例1

共重合体溶液(A-1)100部とアルミニウムキレート化合物[川研ファインケミカル(株)製「アルミキレートA(W)」]の5%酢酸エチル溶液(B-1)10部とを配合して、本発明の粘着剤組成物を調製した。

上記組成物をポリエステルフィルム[東レ(株)製「ルミラー」タイプT]支持体の片面に乾燥膜厚が25μmになるようにバーコータを用いて塗工して、60で1分間、さらに100で1分間各熱風乾燥し、さらに45で3日間養生し粘着テープの試験片を作成した。これを用いて下記の試験方法で性能評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0071】

実施例2

共重合体溶液(A-1)100部と、トリレンジイソシアネート(3モル)とトリメチロールプロパン(1モル)との反応物の75%酢酸エチル溶液(B-2)[日本ポリウレタン工業(株)製「コロネットL」]10部とを配合して、実施例1と同じ方法で粘着テープの試験片を作成し、性能評価を行った。結果を表1に示す。

40

【0072】

比較例1

(A-1)に代えて共重合体溶液(X-1)を用いた以外は実施例1と同様に粘着テープの試験片を作成し、性能評価を行った。結果を表1に示す。

【0073】

比較例2

(B-1)の量を3部とした以外は、比較例1と同様に粘着テープの試験片を作成し、性能評価を行った。結果を表1に示す。

【0074】

比較例3

(B-1)を(B-2)に代えた以外は、比較例1と同様に粘着テープの試験片を作成し

50

、性能評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 5 】

比較例 4

(B - 1) を (B - 2) に代えた以外は、比較例 2 と同様に粘着テープの試験片を作成し、性能評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 6 】

上記の結果から、本発明の粘着剤組成物から形成される粘着テープ (実施例 1、2) は比較例の粘着テープに比べ、非極性基材 (ポリエチレン) および極性基材 (ステンレス) のいずれに対しても優れた粘着力を示し、かつ良好な再剥離性、保持力およびボールタックを示すことがわかる。

10

【 0 0 7 7 】

[性能評価方法]

なお、本実施例において用いた性能評価方法は以下の通りである。

粘着力：

J I S - Z - 0 2 3 7 に従い常温 (2 3) での粘着力を測定した。

被着体にはステンレス板 (S U S 3 0 4) およびポリエチレン板 [(株) ニッコー製「 H D P E 8 0 6 1 」] を用いた。

【 0 0 7 8 】

再剥離性：

ステンレス板 (S U S 3 0 4) およびポリエチレン板 [(株) ニッコー製「 H D P E 8 0 6 1 」] を基材として、貼り付け面積が幅 2 5 m m × 長さ 1 0 0 m m となるように試験片を貼り付け、6 0 で 6 時間保管した後、常温 (2 3) × 2 時間後に試験片を剥がし基材表面の曇り、糊残りなどの汚染の有無を肉眼で下記の基準により判定した。

； 基材表面に曇りおよび糊残り無し。

× ； 基材表面に曇りまたは糊残りが認められる。

× × ； 粘着材が凝集破壊し全面糊残りあり。

【 0 0 7 9 】

保持力：

J I S - Z - 0 2 3 7 に従い 4 0 での保持力 (凝集力) を測定した。

基材にはステンレス板 (S U S 3 0 4) およびポリエチレン板 [(株) ニッコー製「 H D P E 8 0 6 1 」] を用いた。

ボールタック：

J I S - Z - 0 2 3 7 に従い常温 (2 3) での傾斜式ボールタック (タック) を測定した。

【 0 0 8 0 】

【 表 1 】

30

基材	ステンレス板			ポリエチレン板			ボールタック
	粘着力 (N/25mm)	再剥離性	保持力 (mm)	粘着力 (N/25mm)	再剥離性	保持力 (mm)	
実施例 1	8.0	○	1	9.5	○	1	9
実施例 2	8.3	○	1	9.8	○	1	10
比較例 1	8.5	○	1	4.5	○	30分で落下	9
比較例 2	13.5	××	60分で落下	9.0	×	2分で落下	12
比較例 3	9.0	○	1	3.8	○	30分で落下	10
比較例 4	13.2	××	60分で落下	8.8	×	5分で落下	12

10

20

【 0 0 8 1 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の粘着剤組成物から形成される粘着材、並びに粘着テープまたは粘着シートは、下記の効果を奏することから極めて有用である。

(1) 極性基材(ステンレス等)と非極性基材(ポリオレフィン等)のいずれに対しても良好な粘着性(粘着力、凝集力、タックおよび再剥離性)を発揮する。

(2) 支持体および/または基材として可塑剤を含有するプラスチック(ポリ塩化ビニル等)を使用した場合でも、可塑剤移行による粘着性の経時変化が少ない。